

**МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО И ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В АНАЛИЗЕ НЕСООТВЕТСТВИЙ РЭА**

**Попова Е.И.\*, Карезин К.И., Лазарева О.Л., Невский Р.Е., Соковишин А.В.**

*Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова*

**\*mailbox75@vniia.ru**

*В настоящей работе приводится краткий обзор мировой практики анализа несоответствий, связанных с материалами. Исследуется практика анализа несоответствий РЭА, связанных с полимерными материалами, во ВНИИА им. Н.Л. Духова за последние 5 лет. Приводится классификация эпизодов в разрезах решаемых задач, полученных результатов, применяемых методов инструментального анализа и анализируемых материалов. Приведены типы востребованных задач, решаемых методами спектрального и термического анализа. Указана статистика исследованных материалов. Приведен пример стратегии решения конкретной задачи.*

**Ключевые слова:** ИКС, ДСК, ТГА, неконструкционные полимерные материалы, анализ несоответствий, РЭА.

**SPECTRAL AND THERMAL ANALYTICAL TECHNIQUES FOR POLYMER  
MATERIALS WHILE ANALYZING FAULTS IN ELECTRONICS**

**Popova E.I., Karezin K.I., Lazareva O.L., Nevskij R.E., Sokovishin A.V.**

*N.L. Dukhov All-Russian Research Institute of Automation*

*The paper briefly discusses a global practice in analysis of facilities faults related to materials. It investigates the VNIIA five-years-long expertise in analysis of the electronics faults pertinent to polymer materials. Incidents are classified with respect to tackled problems (fault types), obtained results, exploited techniques of instrumental analysis and analyzed materials. Actual problems solved by means of spectral and thermal analysis are described. Statistics of investigated materials is cited. The paper gives an example of strategy to address a particular problem.*

**Keywords:** IR-spectroscopy, DSC, TGA, non-structural polymer materials, fault analysis, electronics.

**Введение**

Полимерные материалы широко применяются для создания электрической изоляции в приборостроении [1, 2]. Это и термопласты (пластмассы, перерабатываемые методами горячего прессования, литья под давлением, экструзии; в виде пленок и лент), и реактопласты (компаунды, клеи, лаки и др.). Производство приборов – сложный процесс. Рано или поздно, (в зависимости от объемов производства, качества материалов и степени отладки технологических процессов) происходят отказы приборов и составляющих их узлов, связанные с материалами. Анализ несоответствий – важная составляющая производственного процесса, особенно актуальная в настоящее время в связи с процессами импортозамещения, когда на смену материалам, ранее производимым международными корпорациями, приходят аналоги не всегда стабильного качества.

### **Мировая практика анализа несоответствий, связанных с материалами**

В мировой практике самым известным является, пожалуй, анализ несоответствий в аэрокосмической промышленности. Крушения самолетов запоминаются людям надолго... Выпускаются целые руководства по анализу несоответствия материалов с примерами из аэрокосмической промышленности, содержащие обзоры анализа несоответствия материалов и его значение, обсуждения процесса анализа несоответствия, типов анализа отказов и специфических инструментов и методов анализа отказов материалов по разным причинам [3]. Основной акцент в таких работах делается на стратегии стационарного и динамического анализа несоответствия аэрокосмических конструкций, а также на исследовании усталостных отказов узлов конструкции.

В рамках первого направления (стационарный анализ) рассматриваются:

- 1) процесс деламации в композитах (исследуемый экспериментальными методами и методом моделирования по модели конечного элемента);
- 2) начало и рост нарушения фиксации соединений (включая тест на прочность при межслоевом разрушении и моделирование по модели конечного элемента);
- 3) рост трещин в металлических структурах.

В рамках второго направления (динамический анализ несоответствия аэрокосмических конструкций) исследуются инциденты на земле и в полёте.

### **Методы исследования неконструкционных полимерных материалов**

Электрическая изоляция радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) в большинстве случаев не подвержена существенным механическим нагрузкам. И первостепенное значение в ходе анализа несоответствия имеют, как правило, инструментальные методы химического анализа, дополняемые внешним осмотром (микроскопией). При этом перечень доступных методик анализа может ограничиваться формой и размером образца. Инструментальные методы химического анализа применяют для определения химического состава материалов (в т.ч. полимерной изоляции), чтобы ответить на следующие вопросы:

Собран ли узел из правильных материалов в верном соотношении?

Имеется ли загрязнение, которое могло иметь отношение к отказу?

Какова природа и источник этого загрязнения?

Не выделяли ли материалы какие-либо вещества, которые могли иметь отношение к отказу?

Инструментальные методы химического анализа часто делят на следующие основные группы [3]:

1. **Спектроскопия поглощения** (УФ-видимая спектроскопия, атомная абсорбционная спектроскопия и ИК-Фурье спектроскопия).
2. **Эмиссионная спектроскопия** (электронная оже-спектроскопия, дисперсионная рентгеновская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия и др.).
3. Не вписывающиеся в две эти группы Рамановская спектроскопия, масс-спектрометрия и хроматография.

Методы термического анализа не входят в данный вариант общепризнанной классификации. Примеры использования методов термического анализа в ходе анализа несоответствий полимерной изоляции РЭА в литературе немногочисленны.

### **Практика ВНИИА анализа несоответствий РЭА, связанных с полимерными материалами**

В настоящей работе приведена статистика запросов на анализ органических (в первую очередь – полимерных) материалов, связанных с анализом несоответствия РЭА и примеры анализа, выполняемого методами ИК-спектрального и термического анализа. За последние 5 лет с 2018 по 2022 год в лабораторию полимерных материалов поступило 138 запросов на анализ материалов (минимальное количество обращений в год – 16, максимальное – 42).

Ниже приведена классификация эпизодов в разрезах решаемых задач (типов несоответствий, в связи с которыми произошло обращение), полученных результатов, применяемых методов инструментального анализа и анализируемых материалов.

*1. Типы несоответствий (в общем виде) (рис. 1)*

Поступавшие запросы, связанные с несоответствием приборов, можно классифицировать следующим образом:

1. Несоответствие внешнего вида (дефект литья под давлением, отслоение эмали, наплыв постороннего вещества, неотвержденный компаунд заливки и др.) – 31,9 %.
2. Несоответствие параметра норме (частичные разряды в высоковольтной изоляции, пробой ВВ изоляции и др.) – 29,7 %.
3. Плохое крепление снаружи узла / внутри узла – 11,6 %.
4. Плохая подвижность (контактных систем и др.) – 10,9 %.
5. Несоответствие эмали (провода) – 8,7 %.
6. Нарушение целостности узла (разгерметизация узла, растрескивание мембраны, недостаточная прочность изолятора и пр.) – 7,2 %.



Рис. 1. Типы несоответствия узлов РЭА при запросе на анализ материала

*2. Результаты проведенного анализа материала*

По полученному результату отчетные документы можно классифицировать следующим образом (1 запрос – 1 отчетный документ):

1. Установлена причина несоответствия прибора (производственная или конструкционная) – 34,8 %
2. Не установлена причина несоответствия, но исключена версия (связанная с качеством материала) – 34,8 %
3. Получена дополнительная информация (чаще всего идентифицировано загрязнение, что позволяет установить источник его появления, однако, не оно было основной причиной несоответствия) – 26,1 %
4. Выявление причины несоответствия позволило немедленно откорректировать технологию – 2,2 %
5. Не смогли ответить на вопрос (не удалось идентифицировать вещество, однозначно ответить на поставленный вопрос) – 2,2 %.

Видно, что целевой результат «установлена причина несоответствия» достигается лишь в каждом третьем случае. Во многом это связано с постановкой задачи. Например, при пробое изоляции будет исследоваться как геометрия контактной системы, так и материалы, формирующие изоляционный слой. Даже если особых подозрений они не вызывают. В этом случае положительный результат исследования материалов (материалы конструкции соответствуют требованиям КД на изделие и ТУ на материал) попадет во вторую группу: «исключена версия» (плохого качества изоляционного материала).

*3. Применение различных методов инструментального анализа*

Лаборатория полимерных материалов оснащена инструментальными методами анализа, позволяющими анализировать органические (в первую очередь – полимерные) материалы с целью выявления причин несоответствия РЭА.

Частота применения различных методов инструментального анализа материалов, выполняемого в рамках анализа несоответствия РЭА:

1. ИК-спектроскопия – 71,0 %
2. Микроскопия – 13,6 %
3. ДСК – 7,1 %
4. Раман спектроскопия – 4,1 %
5. ТГА – 3,6 %
6. ТМА – 0,6 %

Из приведенных данных видно, что альфа и омега анализа несоответствий – ИК-спектроскопия (и невычлененная из неё ИК-микроскопия). Именно этот метод позволяет оценить состав органического материала, при этом не требователен к размеру и форме образца. Ту же задачу позволяет решать метод комбинационного рассеяния (Раман спектроскопия), однако, он реализуется только на высокочистых образцах, что существенно ограничивает его применение при анализе несоответствий. Основные задачи, решаемые методом ИК-спектроскопии при анализе несоответствия РЭА:

- идентификация неизвестного материала (загрязнения, инородного тела) – 41,4 %,
- подтверждение состава известного материала – 37,5 %,
- поиск материала (подтверждение наличия / отсутствия клеев, смазок) – 18,8 %,
- подтверждение нормативного отверждения реактопластов – 2,3 %.

Остальные методы позволяют решать более узкие задачи. Перечислим основные из них (применительно к анализу несоответствия РЭА).

Микроскопия:

- фиксация геометрии и состояния фрагментов материалов и узлов,
- в ряде случаев – необходимое сопровождение пробоотбора (для образцов, анализируемых на ИК- и КР-микроскопах).

Метод ДСК применяется для определения следующих параметров:

- период индукции окисления (для стабилизированных / нестабилизированных полиолефинов) [4],
- температура стеклования (индикатор термической предыстории реактопласта, индикатор степени отверждения хорошо охарактеризованного реактопласта – для высоких степеней отверждения) [4, 5],
- температурный диапазон плавления (индикатор класса кристаллического материала, например: ПЭВД – ПЭНД),
- удельная теплота плавления (основание для расчета степени кристалличности, доли кристаллического материала того или иного класса),
- удельная теплота реакции отверждения (основание для расчета степени отверждения хорошо охарактеризованного реактопласта – для низких степеней отверждения).

Метод ТГА применяется для определения следующих параметров (решения задач):

- сравнительная термостойкость материалов (оценочно),
- содержание несгораемого остатка (и вычленение этого остатка из материала для последующего анализа),
- содержание легколетучих примесей и др.

Метод ТМА применяется для определения следующих параметров (данный метод очень требователен к размеру и форме образца!):

- КЛТР,
- время до деламинации (для композиционных материалов).

Ещё раз подчеркну, что перечислены не все возможные анализы, выполняемые данными методами, но те, что были, наиболее востребованы при анализе несоответствий РЭА.

#### 4. Исследуемые группы неметаллических материалов

Исследуемые органические (по большей части – полимерные) материалы разбиты на группы. Статистика анализа материалов разных групп представлена в табл. 1. В случае, если анализу подвергалась полиэтиленовая изоляция кабеля – эпизод попадал в раздел «Литьевые и прессовочные пластмассы», если анализировали эмаль провода из состава кабеля – в раздел «Лаки, эмали, грунтовки».

Статистика групп исследованных неметаллических материалов

№	Группа материалов	Частота исследования, %
1	Смазки, масла, кремнийорганические жидкости, СОЖ	23,7
2	Клеи	18,9
3	Электроизоляционные компаунды, герметики	15,3
4	Литьевые и прессовочные пластмассы	13,6
5	Лаки, эмали, грунтовки и др. покрытия	11,9
6	Резиновые смеси	5,3
78	Волокна, нитки	3,6
9	Флюсы	2,4
10	Пломбировочная масса, мастика	1,8
11	Стеклотекстолит, плёнки и пр.	3,6

В качестве иллюстрации анализа материалов, выполняемого при анализе несоответствия изделий, приведем реальный пример.

**Анализ причин растрескивания мембраны (реальный пример)**

Задачей исследования являлся анализ образцов литьевого полиуретанового эластомера СПБ-ГП-65 для выяснения возможных причин растрескивания мембран в ходе эксплуатации в водной среде. Объектами исследования являлись:

А – образцы мембраны без трещин (лабораторное хранение);

В – образцы треснувшей мембраны (после эксплуатации);

С – соскоб с поверхности треснувшей мембраны.

Анализ осуществлялся методом ИК-спектроскопии. При этом на первом этапе исследования проводили подробный анализ состава полиуретанового эластомера СПБ-ГП-65, отнесение полос в ИК-спектре материала. Было установлено, что жесткие блоки эластомера представляют собой 4,4-дифенилметан-диуретан, гибкие блоки – полиэфир адипиновой кислоты.

На втором этапе исследования осуществляли выбор полосы внутреннего стандарта (не должна изменяться при переходе материала от исходного состояния к поврежденному). Была выбрана полоса при  $1597\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к ароматическим циклам жесткого блока. Далее осуществляли расчет относительных интенсивностей характеристических полос различных функциональных групп. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Относительные интенсивности характеристических полос поглощения

Частоты	Колебания группировки	Блок	Относительная интенсивность в образцах		
			А	В	С
$I_{3333}/I_{1597}$	NH (валентные)	(жесткий)	0,4	0,4	0,4
$I_{1456}/I_{1597}$	CH <sub>2</sub> (деформационные)	(гибкий)	1,0	1,0	1,5
$I_{1138}/I_{1597}$	COC (валентные)	(гибкий)	5,7	5,3	4,9

Снижение интенсивности полос сложноэфирных групп свидетельствует о деградации материала по механизму гидролиза. Реакция гидролиза сложноэфирной связи гибкого блока приводит к резкому снижению молекулярной массы, изменению ММР и, как следствие, к снижению прочности материала. Это приводит к нарушению целостности мембраны под нагрузкой.

Для подтверждения гипотезы произвели эксперимент ускоренного старения. ИК-спектры подвергнутого гидролизу образца А демонстрируют ту же тенденцию – снижение относительной интенсивности полосы поглощения  $1138\text{ см}^{-1}$ , характеризующей содержание в структуре материала сложноэфирных групп.

Таким образом, при проектировании мембраны, работающей в водной среде, была допущена конструкционная ошибка: вместо сложной в переработке, но стойкой к воздействию воды резины был выбран эластомер, перерабатываемый методом литья под давлением. Литьевого полиуретановый эластомер СПБ-ГП-65 оказался не стоек к гидролизу.

### **Выводы**

1. Выполнен обзор мировой практики анализа несоответствий приборов, связанных с материалами. В рамках данного вопроса рассмотрены методы исследования неконструкционных полимерных материалов.

2. Исследована практика анализа несоответствий РЭА, связанных с полимерными материалами, во ВНИИА им. Н. Л. Духова. Установлено, что наиболее востребованными методами исследования органических полимерных материалов являются ИК-спектроскопия (71 % эпизодов) и микроскопия (14 %). Приведены основные задачи, решаемые инструментальными методами при анализе несоответствия РЭА.

3. Приведена статистика полимерных материалов, исследованных в рамках работ по анализу несоответствий. Основными группами исследованных материалов оказались смазки, масла и кремнийорганические жидкости (24 %), клеи (19 %) и компаунды (15 %).

4. Подробно рассмотрен один пример применения аналитических методов для выяснения возможных причин растрескивания мембран в ходе эксплуатации.

### **Библиография**

1. Соковишин А.В., Попова Е.И., Невский Р.Е., Лазарева О.Л., Крючков И.А., Шацких С.Н. Применение электроизоляционных материалов в высоковольтной электрофизической аппаратуре. Методы исследования и переработки: учебное пособие / под ред. А.В. Соковишина. М.: Буки Веди, 2018. 224 с.

2. Корицкий Ю.В., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Справочник по электротехническим материалам. Т. 1. М.: Энергоатомиздат, 1986. 368 с.

3. Makhlof A.S.H., Aliofkhaezraei M. Handbook of Materials Failure Analysis With Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries. Waltham (USA): Elsevier Ltd., 2016. 524 p.

4. Попова Е.И., Лазарева О.Л. Опыт применения метода ДСК для контроля при производстве электронных компонентов // Труды НТК «Пассивные электронные компоненты-2011». Нижний Новгород: «КБ «Икар». 2011. С. 74–78.

5. Попова Е.И., Карезин К.И., Соковишин А.В., Федотов С.А., Невский Р.Е., Чумаков М.И., Бабкин О.Э. Применение методов термического анализа для оптимизации технологии горячей сушки при изготовлении эмальпроводов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2021. № 1-2. С. 46–52.